

Reactions of Enoxysilanes, Allylsilanes and Related Compounds as New Synthetic Reagents (新規合成試剤としてのエノキシシラン, アリルシランおよび関連化合物の反応)

著者	白幡 明彦
号	670
発行年	1980
URL	http://hdl.handle.net/10097/24269

氏名・（本籍）	しら はた あき ひこ 白 幡 明 彦
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 6 7 0 号
学位授与年月日	昭和 5 5 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学 位 論 文 題 目	Reactions of Enoxysilanes, Allylsilanes and Related Compounds as New Synthetic Reagents (新規合成試剤としてのエノキシラン, アリルシランおよび関連化合物の反応)
論文審査委員	(主査) 教 授 桜 井 英 樹 教 授 向 井 利 夫 教 授 高 瀬 嘉 平

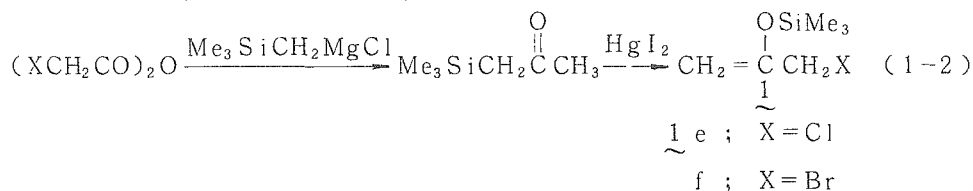
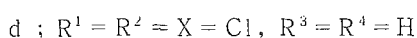
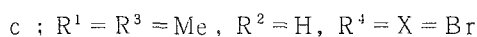
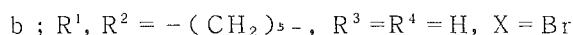
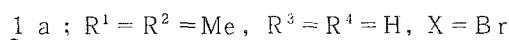
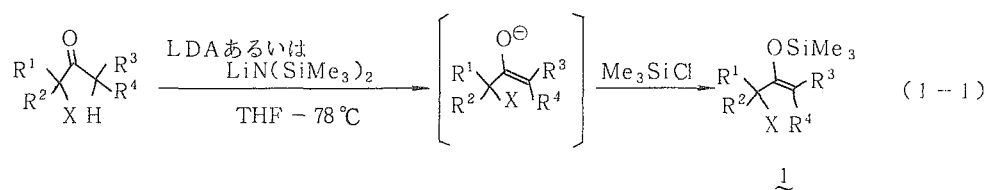
論 文 目 次

- Chapter1. Preparations of 2-Trimethylsiloxyallyl Halides
and Cyclocoupling Reactions with Dienes and Olefins
- Chapter2. Reaction of 2-Trimethylsiloxyallyl Chloride, a
New Acetonylation
- Chapter3. Regioselective Synthesis of Alkyl-Substituted
Allylsilanes
- Chapter4. Reaction of Allylsilanes with Carbonyl Compou-
nds Promoted by Tetra-n-butyl-ammonium Fluoride
(TBAF)
- Chapter5. Carboxylation of Magnesium Ureide-Carbon Dioxide
Adduct

論文内容要旨

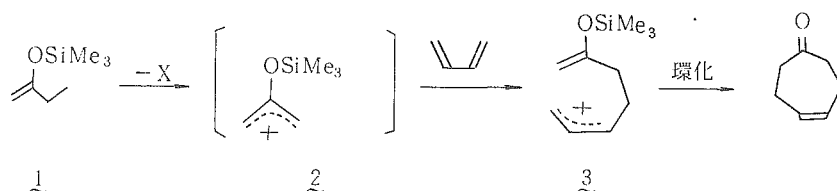
第1章 ハロゲン化2-トリメチルシロキシアリルの合成とジェン、オレフィンとの環化付加反応

ハロゲン化2-トリメチルシロキシアリルは、一分子内に求核性試薬として知られているシリルエノールエーテルの骨格と、求電子性試薬として知られているハロゲン化アリルの骨格の両方を合わせ持つ興味深い化合物であり、これを有機合成試薬として用いることによって、一度に2つの炭素-炭素結合形成反応を起こすことが期待される。このような概念にたって、今まで合成されなかったハロゲン化2-トリメチルシロキシアリルを、いくつかの誘導体について新たに合成し、ジェン、オレフィンとの環化付加反応を検討した。合成は主として式1-1、1-2の方法によって行なった。



特にハロゲン化2-トリメチルシロキシアリルの誘導体、1 a、1 bは、ジェン、あるいはオレフィンと塩化亜鉛存在下、有効に環化付加反応を起こして、それぞれシクロヘプテノン誘導体、あるいはシクロペンタノン誘導体を与えることを見出した。

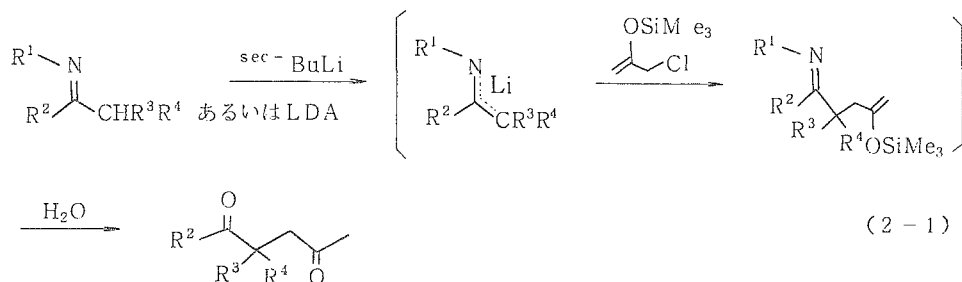
1 a とイソプレンの反応、また p、 α -ジメチルスチレンとの反応により、それぞれ天然物であるカラハナエノン、 α -キューパレノンの合成にも成功した。1 b を用いた環化付加反応では、有機合成的に合成が比較的困難なスピロ化合物が一段階で合成できた。反応中間体の捕捉実験、環化付加反応の生成物分布、また 1 c とフランとの反応で Friedel-Crafts 型の置換生成物が得られてくることなどから、本研究の環化付加反応は、まず、シロキシアリルカチオン 2 が生成しそれがジエンもしくはオレフィンに付加反応を起こして分子内にシリルエノールエーテルと、カチオンを有する中間体 3 を経る、段階的な環化付加反応で進行しているとして説明された。



第 2 章 塩化 2-トリメチルシロキシアリルの反応、新しいアセトニル化反応

有機合成上、アセトニル基の導入は、重要な反応の一つである。求核的なアセトニル基の導入方法は種々開発され、有効な方法は数多いが、求電子的なアセトニル基の導入方法として、いくつか試みられている方法は、それぞれ欠点が多く必ずしも満足すべき結果を与えていない。

著者は、前章で合成した無置換の塩化 2-トリメチルシロキシアリルが、求電子的なアセトニル基導入の有効な試剤となることを見出した。イミンから誘導したメタロエナミンと塩化 2-トリメチルシロキシアリルの反応では、有機合成上重要な中間体である。1, 4-ジケトンが好収率で得られた。(式 2-1)

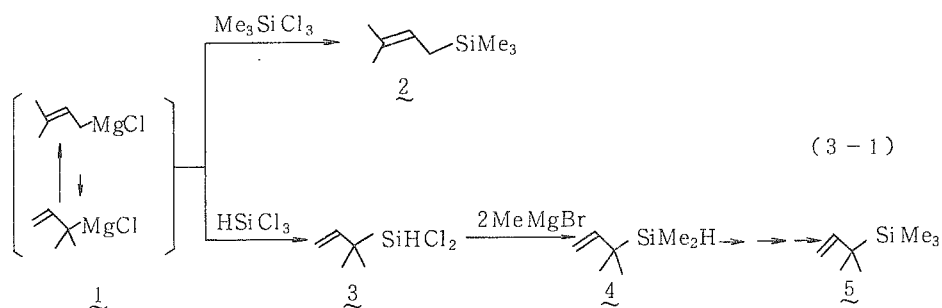


その他、いくつかの求核試剤との反応によってアセトニル化生成物を収率よく与えることを見出

した。

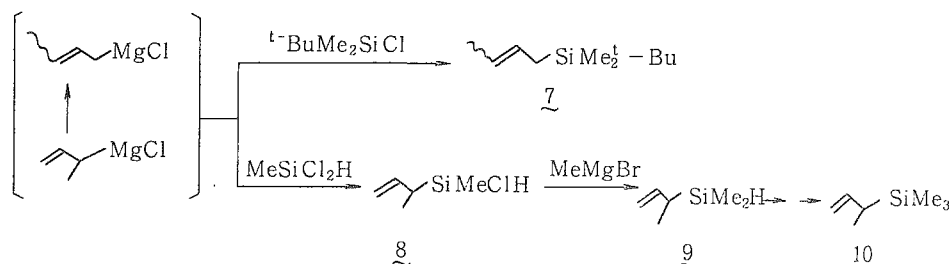
第3章 アルキル置換アリルシランの位置選択的合成

アリルシランは、ルイス酸存在下カルボニル化合物と反応して、位置特異的にケイ素から γ 位の炭素がカルボニル炭素と結合したホモアリルアルコールを与えることが知られている。位置特異的に反応が起こることが、この反応の利点の1つであるが、この有用性を高めるためには、アリルシランの α 位および γ 位に位置選択的にアルキル基を導入することが必要である。しかし、これまで任意のアルキル置換アリルシランを選択的に合成する方法はなかった。著者は2種類の方法、すなわちアリルグリニヤール試薬とクロロシランの反応およびアリルシランのフッ化テトラ n -ブチルアンモニウム触媒による異性化反応によって任意のアルキル置換アリルトリメチルシランの合成法を確立した。アリルグリニヤール試薬とクロロシランの反応では、ブレンリグリニヤール試薬1とクロロシランの反応により、トリメチルクロロシランを用いると、 γ 、 γ -ジメチルアリルシラン2が生成し、立体障害の小さなトリクロロシランを用いると、 α 、 α -ジメチルアリルシラン3が生成した。3はメチルグリニヤール試薬で処理し、(α 、 α -ジメチルアリル)ジメチルシラン4として単離し、3段階の反応を経由して、トリメチルシリル体5に変換した。(式3-1)



クロチルグリニヤール試薬6とクロロシランの反応では、立体障害の大きい ϵ -ブチルジメチルクロロシランを用いると、クロチルシラン7が、立体障害の小さいメチルジクロロシランを用いると α -メチルアリルシラン8が得られた。8はメチルグリニヤール試薬で処理し、 α -メチルアリルジメチルシラン9として単離した後、2段階の反応を経由してトリメチルシリル体10に変換した。(式3-2)。化合物3は、クロロシランとグリニヤール試薬との反応で、3級炭素とケイ素が結合した初めての例と言ってもよく、アリルグリニヤール試薬とクロロシランの反応機構を論じる重要な手掛りとなる。

上記の反応では選択的には得られないクロチルトリメチルシランは、 α -メチルトリメチル



シランあるいはトリメチルクロロシランとグリニャール試薬 6 との反応によって得られる α -メタリルトリメチルシランとクロチルトリメチルシランの混合物を、フッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム触媒で異性化して簡単に得られることもわかった。

第 4 章 フッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBAF) 触媒によるアリルシランとカルボニル化合物の反応

アリルシランはルイス酸存在下、カルボニル化合物と反応してホモアリルアルコールを与えるが、ルイス酸存在下での反応である為の制約がある。そこで、アリルシランとカルボニル化合物の反応を中性に近い条件で行なうことを目的として、フッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBAF) 触媒によるアリルシランとカルボニル化合物の反応を行なった。その結果、この反応条件下、アリルシランからカルボニル化合物へアリル基が導入し、ホモアリルアルコールを収率よく与えることを見出した。今までの求核的アリル化剤 (アリルグリニャール試薬、アリルリチウムなど) と異なり、対カチオンが金属カチオンではなく、アンモニウムカチオンであると考えられる為、興味ある反応性が期待されるが、実際に、この反応の特徴として次のようなものがあった。1) 分子内にエステルとカルボニル基の両方を有する求電子試剤を用いると、アリル基は官能基選択性を持ってカルボニル基側のみと反応する。2) アルキル置換アリルシランを用いると、位置選択性はみられないが、従来のアリル化剤、すなわちアリルグリニャール試薬などを用いた場合にはまったく得ることのできないアルキル置換アリル基の 1 級炭素とカルボニル炭素が結合したホモアリルアルコールが得られる。3) α 、 β -不飽和カルボニル化合物を用いると 1, 2-付加生成物と 1, 4-付加生成物の両方が競争的に得られる。

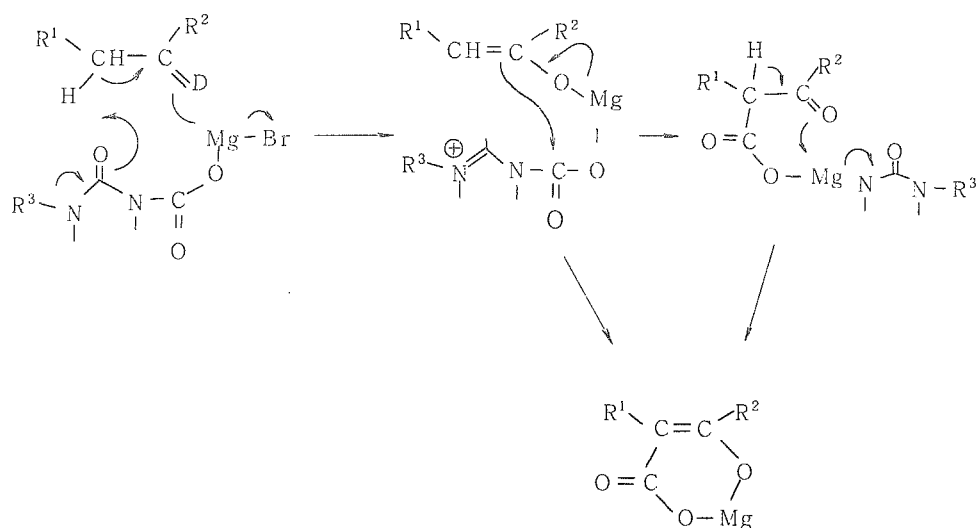
第 5 章 マグネシウムウレイドー二酸化炭素付加体による炭酸化反応

二酸化炭素を還元的に他の有機基に付加してカルボン酸誘導体を合成する方法は、いくつか知られているが、興味深い炭酸化反応に一度有機金属試薬に二酸化炭素を付加して、二酸化炭素複

合体を合成し、その二酸化炭素を他の有機化合物へ転移する方法がある。この反応は、反応機構的には生体内の炭酸化反応であるピオチン酵素反応のモデル化反応といえることができるが、ピオチンの構造とはかけ離れた二酸化炭素複合体を用いている。

著者は、ピオチンと構造的に類似したウレア化合物を用いて、二酸化炭素複合体（マグネシウムウレイドー二酸化炭素付加体）を合成し、この複合体と活性メチレン化合物の反応による炭酸化反応を試みた。マグネシウムウレイドー二酸化炭素付加体 **1** はウレア誘導体をメチルグリニヤール試薬でメタル化し、二酸化炭素と反応して合成した。**1** はジメチルホルムアミド（DMF）中ケトンと反応し、 β -ケトカルボン酸を、又、ニトロアルカンと反応し、 α -ニトロカルボン酸を与えた。得られたカルボン酸はジアゾメタンで処理し、メチルエステルとして単離した。

この炭酸化反応の興味深い特徴として、1) ケトンの立体障害の小さい α -位が選択的に炭酸化される。2) α 、 β -不飽和カルボニル化合物の α 位のビニル炭素が炭酸化されることなどが挙げられる。種々の構造のマグネシウムウレイドー二酸化炭素付加体によるシクロヘキサノンの炭酸化反応の反応性の差異、反応中間体の捕捉実験などから、下図のように、マグネシウムエノレートを経る中間体とする反応機構を提唱した。



論文審査の結果の要旨

白幡明彦提出の論文は、一般式 $M-X-CH=CH_2$ (M はSiなどの金属、 X はOまたは CH_2)であらわされるエノキシランやアリルシランまた、マグネシウムエノラートなどの反応について述べたもので5章からなっている。

第1章では、ハロゲン化2-トリメチルシリルオキシアリの合成とジェンもしくはオレフィンとの反応について述べているが、一つの分子内に求核中心と求電子中心をデザインし同時に2つのC-C結合生成を行なわせるという着想に基づきシロキシアリル化合物を合成し、これが予期通り反応してジェンからシクロヘプテノン、オレフィンからシクロペンタノンを与えることを見出した。これらのあるものは天然物として重要である。

第2章では、この2-トリメチルシロキシアリルハライドが炭素アニオンと反応してアセトニル化合物を好収率で与えることを見出し、その詳細な知見について述べている。

第3章では、アリルシランのアルキル誘導体を立体選択的に合成する新しい手段について述べているが、これによりアリルシランを用いる合成の有用性が増大したと言える。

第4章では、第3章の研究過程で見出されたテトラブチルアンモニウムフルオリドを用いるアリルアニオンの生成とその反応について述べており、このものが自由なアニオンであることを示した。

第5章では、天然で二酸化炭素固定化反応で重要なビオチンをモデルとして、環状ウレアを中心とするウレアのマグネシウム塩の炭酸化合物を用い、ケトンなどへの二酸化炭素移送を好収率で行った。これはこの種のものとしては初めてである。

以上、白幡明彦はエノレート型化合物の反応について重要な知見を得ており、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、白幡明彦提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。